

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-092741

(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl. C23C 16/02  
B23P 15/28  
C23C 16/26  
C30B 29/04  
// B23B 27/14  
B23B 27/20

(21)Application number : 06-251387 (71)Applicant : NEW JAPAN RADIO CO LTD

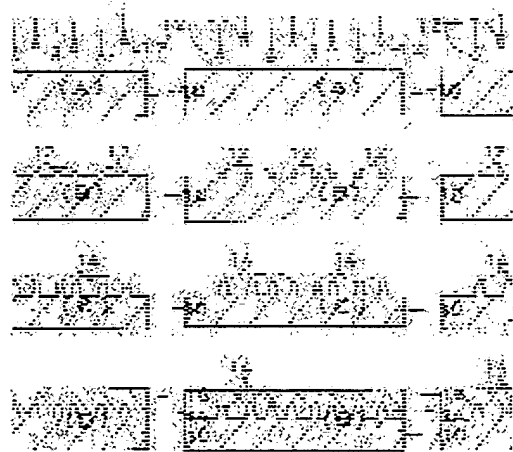
(22)Date of filing : 20.09.1994 (72)Inventor : MITSUIZUMI MAKOTO

## (54) SURFACE TREATMENT OF SINTERED HARD ALLOY FOR DEPOSITION WITH DIAMOND

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the adhesive power of a diamond film by forming ruggedness sufficiently exhibiting an anchor effect on the surface of a sintered hard alloy.

**CONSTITUTION:** Ceramic particles of carbides of groups IVa, Va and VIa metals in Periodic Table silicon carbide or alumina, etc., for example, ceramic particles 12 of TiC having a particle size of 1 to 100 $\mu$ m are embedded into the surface of a sintered hard alloy base material 10 of a tungsten carbide base and, thereafter, this surface is subjected to an electrolytic etching treatment using a mineral acid as an electrolytic liquid to form the ruggedness consisting of triangular pyramidal projections 14. The diamond film 16 is formed by a CVD method on the surface of such sintered hard alloy base material 10. Since the ceramic particles 12 act as a mask, the triangular pyramidal projections 14 are formed uniformly at a high density, by which the sufficient anchor effect at the time of forming the diamond film is obtd.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-92741

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/02				
B 2 3 P 15/28	A			
C 2 3 C 16/26				
C 3 0 B 29/04	X	7202-4G		
// B 2 3 B 27/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

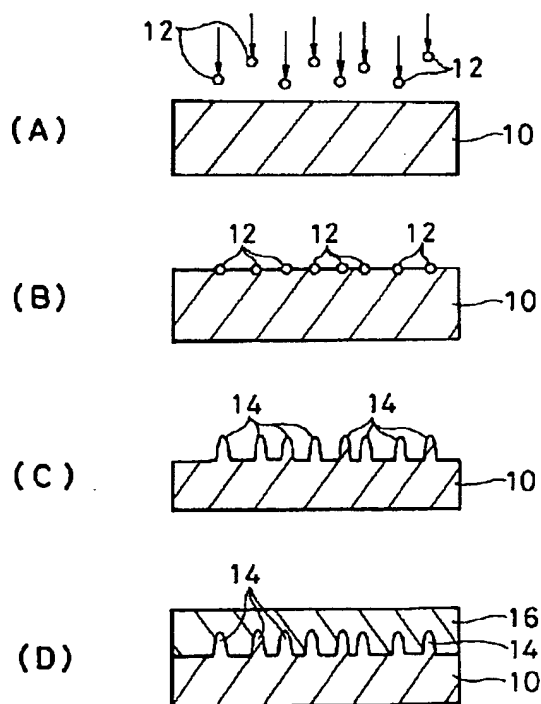
(21)出願番号	特願平6-251387	(71)出願人	000191238 新日本無線株式会社 東京都中央区日本橋横山町3番10号
(22)出願日	平成6年(1994)9月20日	(72)発明者	三ッ泉 誠 埼玉県上福岡市福岡二丁目1番1号 新日本無線株式会社川越製作所内
		(74)代理人	弁理士 緒方 保人

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド堆積用超合金の表面処理方法

## (57)【要約】

【目的】 超合金の表面に、アンカー効果を十分に発揮する凹凸を形成し、ダイヤモンド膜の密着力が高められるようにする。

【構成】 炭化タングステン基の超合金基材10の表面に、元素周期律表IVa族、Va族、VIa族の金属炭化物、炭化ケイ素又はアルミナ等のセラミック粒子、例えば粒子径1~100 $\mu$ mのTiCのセラミック粒子12を埋め込み、その後に鉍酸を電解液とした電解エッチング処理を施して三角錐状の突起14からなる凹凸を形成し、この超合金基材10の表面にCVD法にてダイヤモンド膜16を成形する。上記セラミック粒子12はマスクの役目をするので、三角錐状突起14が均一かつ高密度に形成され、これによりダイヤモンド膜成形の際の十分なアンカー効果を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化タングステン基超合金の表面に、元素周期律表IVa族、Va族、VIa族の金属炭化物、炭化ケイ素又はアルミナ等のセラミック粒子を埋め込み、このセラミック粒子埋め込み超合金の表面に、鉍酸を電解液とした電解エッチング処理を施すことにより凹凸を形成し、その後この凹凸形成の超合金表面に気相法によってダイヤモンド膜を成形するダイヤモンド堆積用超合金の表面処理方法。

【請求項2】 上記セラミック粒子の粒子径を1～100  $\mu\text{m}$ としたことを特徴とする上記第1請求項記載のダイヤモンド堆積用超合金の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンド堆積用超合金の表面処理方法、特に超合金製の切削工具又は耐摩工具等の表面に気相法によってダイヤモンド膜を成形させる表面処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、切削工具又は耐摩工具等として、表面にダイヤモンド膜を気相法で成形させた超合金製のものが注目されている。即ち、ダイヤモンドは物質中で最も硬く(6000～10000  $\text{kg/mm}^2$ )、耐摩耗性に優れ、熱伝導率が高い(20  $\text{W/cm}\cdot\text{k}$ )という性質を有している。そして、最近ではマイクロ波や熱フィラメント等で炭素含有ガスを励起状態にすることにより、薄膜状のダイヤモンド成膜が容易に得られることから、切削工具等をダイヤモンドでコーティングすることが行われる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のように超合金に気相法でダイヤモンドを成膜させる場合は、ダイヤモンドと超合金の膨張係数に大きな差があることから、両者の密着性が悪く、単にダイヤモンド成膜を施した工具では、切削に耐え得ることができない。そこで、従来では、例えば特開平3-107460号公報に示されるように、鉍酸中で超合金基板を電解エッチングすることにより、超合金基板の表面に凹凸を形成し、この凹凸のアンカー効果により、後に成形されるダイヤモンド膜と超合金との密着性を向上させることが行われている。

【0004】 しかしながら、上記の鉍酸中電解エッチングでは、超合金表面の凹凸の形成が十分ではなく、また超合金の種類によって凹凸形成にムラが生じてしまい、気相法により超合金表面に成形したダイヤモンド膜において、十分な密着力が得られず、膜剥離が生じるという問題があった。

【0005】 本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、超合金の表面に、アンカー効果を十分に発揮する凹凸を形成し、ダイヤモンド

膜の密着力を高めることができるダイヤモンド堆積用超合金の表面処理方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、第1請求項の発明に係るダイヤモンド堆積用超合金の表面処理方法は、炭化タングステン基超合金の表面に、元素周期律表IVa族、Va族、VIa族の金属炭化物、炭化ケイ素又はアルミナ等のセラミック粒子を埋め込み、このセラミック粒子埋め込み超合金の表面に、鉍酸を電解液とした電解エッチング(電解研磨)処理を施すことにより凹凸を形成し、その後この凹凸形成の超合金表面に気相法によってダイヤモンド膜を成形することを特徴とする。第2請求項の発明は、上記セラミック粒子の粒子径(直径)を1～100  $\mu\text{m}$ としたことを特徴とする。

## 【0007】

【作用】 上記の構成によれば、切削工具等を構成する超合金として、主に炭化タングステンをコバルトで焼結させたもの(WC-CO)が用いられ、この超合金に、例えば炭化チタン(TiC)、炭化ケイ素(SiC)、炭化タンタル(TaC)等からなるセラミック粒子がサンドブラスト処理によって埋め込まれる。即ち、セラミック粒子は加圧された窒素、アルゴン等の不活性ガス又は空気と共に、超合金の表面に吹き付けられ、これによってセラミック粒子が超合金の表面部に埋め込まれる。

【0008】 次に、この超合金の表面は、鉍酸を電解液とした電解エッチング処理が施されるが、この際には、表面に埋め込まれているセラミック粒子がマスクの役目をするので、セラミック粒子の下側に三角錐状の突起が形成されて、アンカー効果を有する凹凸が良好に形成される。即ち、本発明では、適切な太さ及び高さの三角錐状突起を均一かつ高密度で得ることができ、これによってアンカー効果が十分に発揮されることになる。

【0009】 上記のセラミック粒子の直径は、1～100  $\mu\text{m}$ とすることにより、電解エッチング後には、底面直径が3～50  $\mu\text{m}$ 、高さが1～15  $\mu\text{m}$ となる三角錐状の突起が良好に形成される。即ち、セラミック粒子の粒子径を1  $\mu\text{m}$ 未満とした場合は、セラミック粒子を超合金に埋め込むことが困難となり、粒子径を100  $\mu\text{m}$ よりも大きくした場合は、電解エッチング処理後の凹凸形状がなだらかなり、所期のアンカー効果を得ることができない。そして、この三角錐状突起の底面直径及び高さは、セラミック粒子径を変えることによって、任意に設定することができ、底面直径3～15  $\mu\text{m}$ 、高さ3～8  $\mu\text{m}$ の三角錐状突起とすることが好ましく、この三角錐状突起は、直径2～10  $\mu\text{m}$ のセラミック粒子により得られる。

【0010】 上記のサンドブラスト処理では、超合金表面に吹き付けるガス圧を変化させることにより、埋め

込まれるセラミック粒子の密度が調整されることになり、これによって超硬合金表面に形成される突起の密度を制御することが可能である。

【0011】上記電解エッチングに用いられる電解液としては、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸を用いることになるが、この濃度が高いと鉱酸中に浸した途端に、超硬合金表面に不動態酸化膜が形成され、電解エッチングができなくなるので、濃度は20%以下とすることが好ましい。また、電流密度は、0.001~5A/cm<sup>2</sup>の間で行うことが可能であるが、この電流密度が低すぎると、埋め込んだ上記セラミック粒子が電解エッチング処理後も三角錐状の突起の先端に残留し、ダイヤモンドを超硬合金の表面に堆積させても十分な密着力が得られない。一方、電流密度が高すぎると、アンカー効果を得るための三角錐状の突起が十分に形成されず、超硬合金表面の凹凸はなだらかになってしまう。従って、電流密度は、0.01~0.1A/cm<sup>2</sup>程度とし、処理時間を1~60分程度とすることが好ましい。

【0012】上記三角錐状突起が形成された超硬合金表面に堆積されるダイヤモンド膜は、厚さ100μm程度まで成形可能であるが、切削工具においては過酷な条件で使用されるので、10~30μm程度とすることが好ましい。

【0013】

【実施例】図1には、実施例に係るダイヤモンド堆積用超硬合金の表面処理方法による処理状態が示されており、この実施例は、金属加工用バイトに用いられるJIS規格K-20の超硬合金製スローアウェイチップに、ダイヤモンド膜を成形させる例である。まず、図(A)に示されるように、上記スローアウェイチップの超硬合金基材10に、粒子径5~8μmの炭化チタン(TiC)のセラミック粒子12がサンドブラスト処理にて吹き付けられる。例えば、4kgf/cm<sup>2</sup>程度の圧力のアルゴンガスと共に、セラミック粒子が吹き付けられると、図(B)のように、超硬合金基材10の表面部にセラミック粒子12が埋め込まれることになる。

【0014】次に、上記図(B)の超硬合金基材10が陽極側に配置され、炭素棒が陰極側に配置された状態で、5%硝酸水溶液を電解液とした電解エッチング処理が行われる。このときの電流は、0.03A、電圧は5V、処理時間は2分であり、この電解エッチングにより図(C)のような三角錐状の突起14が形成される。この実施例の突起14は、底面直径が8~12μm、高さが4~6μmとなり、実施例では9000個/mm<sup>2</sup>の密度で得られた。

【0015】そして、最後に図(C)の超硬合金基材10の表面に、マイクロ波プラズマCVD法にて、以下の条件でダイヤモンド被膜処理が施される。

反応ガス : CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>、

CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub> (混合比) : 1.0vol%,

反応圧力 : 40 Torr、

ガス流量 : 100ccm、

マイクロ波出力 : 380W、

基材温度 : 850℃、

成膜時間 : 24時間、

堆積膜厚 : 15μm。

従って、この被膜処理にて図(D)に示されるように、超硬合金基材10の表面には15μmの膜厚のダイヤモンド膜16が堆積・成膜され、このダイヤモンド膜16は図示のように、三角錐状突起14をアンカーとして超硬合金基材10へ密着することになる。

【0016】次に、上記実施例と比較するために、セラミック粒子を埋め込まずに、上記と同一の条件で、切削チップ(スローアウェイチップ)に電解エッチング処理及びダイヤモンド処理を実施した。この比較例では、電解エッチング処理のみで、超硬合金基材の表面に1500個/mm<sup>2</sup>程度の密度で突起が得られた。そして、実施例と比較例の両切削チップにつき、次に示す条件で切削試験を行った。

被削材 : Al (アルミニウム) - 18%Si (ケイ素)、

切込み : 0.5mm、

送り : 0.08mm/rev、

切削速度 : 350mm。

【0017】図2には、この切削試験の結果、即ち切削時間に対する逃げ面摩耗量が示されており、実施例の切削チップはグラフ線G1、比較例の切削チップはグラフ線G2となった。即ち、セラミック粒子を埋め込まずにダイヤモンド膜を被膜処理した比較例の切削チップは、G2に示されるように、切削開始後10分程で急激に逃げ面摩耗量が大きくなり、17分後にはダイヤモンド膜が剥離した。これに対し、実施例の切削チップは、グラフG1のように、120分後も、ダイヤモンド膜16の剥離はみられず、逃げ面摩耗量も少ないことが理解される。

【0018】上記のように実施例と比較例で結果に大きな差が生じたのは、実施例において、セラミック粒子12を超硬合金基材10の表面に埋め込むことにより、電解エッチング後に、均一な高さ及び太さの三角錐状突起が9000個/mm<sup>2</sup>程度という高密度で得られたのに対し、比較例では、高さ及び太さが均一でない突起が1500個/mm<sup>2</sup>程度の密度でしか得られなかったことによるものである。

【0019】上記実施例では、金属加工用バイトのスローアウェイチップに適用した例を示したが、超硬合金製のドリル、エンドミル等の切削工具、或いは耐摩工具等の他の工具に本発明を適用することができる。

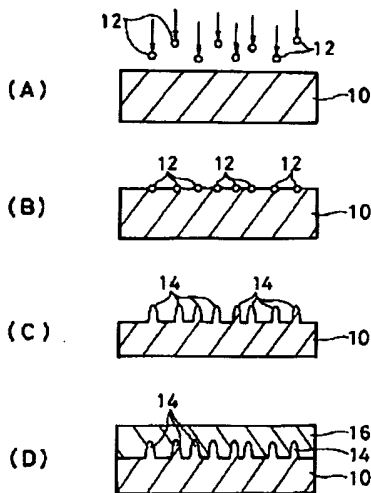
【0020】

【発明の効果】以上説明したように、第1請求項の発明によれば、超硬合金の表面に、元素周期律表IVa族、V

a族、Ⅵa族の金属炭化物、炭化ケイ素又はアルミナ等のセラミック粒子を埋め込み、この超合金表面に、鉍酸を電解液とした電解エッチング処理を施すことにより凹凸を形成し、その後に超合金表面に気相法によってダイヤモンドを成膜するようにしたので、超合金の表面に、三角錐状突起からなる凹凸が均一かつ高密度に形成され、この凹凸の十分なアンカー効果により、ダイヤモンド膜の密着力を高めることが可能となった。

【0021】第2請求項の発明によれば、上記セラミック粒子の粒子径を1~100 $\mu$ mとしたので、所期のアンカー効果を得るための高さ及び太さの三角錐状突起を

【図1】



均一にかつ高密度で形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

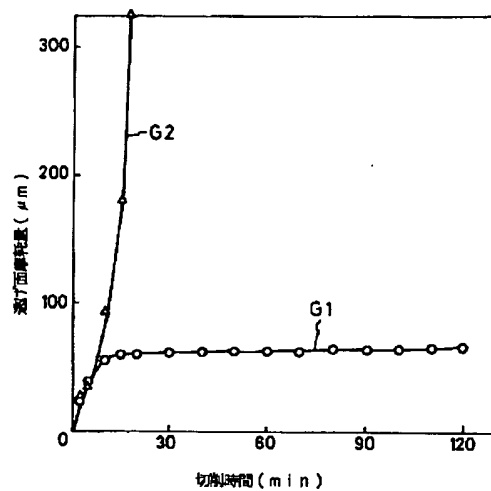
【図1】本発明の実施例に係るダイヤモンド堆積用超合金の表面処理方法を示す概念図である。

【図2】実施例及び比較例の切削チップにつき切削試験を行った結果を示すグラフ図である。

【符号の説明】

- 10 … 超合金基材、
- 12 … セラミック粒子、
- 14 … 三角錐状突起、
- 16 … ダイヤモンド膜。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 2 3 B 27/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所